
5 **Epichlorhydrinamin-Polymere zur Oberflächenbehandlung von Leder**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epichlorhydrinamin-Polymeren sowie die Verwendung dieser Epichlorhydrinamin-Polymere zur Oberflächen-
10 behandlung von Lederhalbfabrikaten.

Epichlorhydrinamin-Polymere sind aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreibt beispielsweise die EP-A 0 884 944 antibakterielle Zusammensetzungen, die ein ionisches Polymer und ein Dodecylammoniumsalz umfassen. Beispiele für geeignete ionische Poly-
15 mere sind Epichlorhydrinamin-Polymere, die durch Umsetzung eines Halogenepoxids mit einem Amin erhalten werden. Als besondere Beispiele für ionische Polymere werden die Reaktionsprodukte von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethandiamin bzw. N-Dimethylamin mit (Chlormethyl)oxiran erwähnt. Die Verwendung von Epichlorhydrinamin-Polymeren zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten ist in der EP-A-0 884 944 nicht er-
20 wähnt.

Die EP-B 0 738 608 betrifft härtbare Zusammensetzungen, die eine spezifische wasserlösliche hochmolekulare Verbindung mit einer kationischen Gruppe in ihrer Hauptmolekül-
25 kette und eine andere spezifische wasserlösliche hochmolekulare Verbindung mit einem Vernetzungsvermögen umfasst. Diese härtbare Zusammensetzung, die zur Herstellung von Druckmedien für Tintenstrahlsysteme verwendet wird, enthält als wasserlösliche hochmolekulare Verbindung das Produkt einer Alternativadditionspolymerisation zwischen Epichlorhydrin und einem Dialkylamin bzw. Dialkanolamin.

30 Die im Stand der Technik beschriebenen Polymere aus Epichlorhydrin und einem Amin eignen sich nur bedingt zur Behandlung von Ledermaterialien. Die Behandlung von Lederhalbfabrikaten ist beispielsweise in „Bibliothek des Leders“, Band 5 „Das Färben von Leder“, hier insbesondere Seiten 168 ff. „Kationische Färbereihilfsmittel“, und Band 6 „Lederzurichtung - Oberflächenbehandlung des Leders“ beschrieben.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung von Epichlorhydrinamin-Polymeren, die sich zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten eignen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen von Epichlorhydrinamin-Polymeren gelöst. Das Verfahren ist durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet:

- 5 (a) Umsetzung von mindestens zwei unterschiedlichen Aminen mit mindestens einem Epichlorhydrin-Derivat als Alkylierungsmittel in Wasser über einen Zeitraum, der ausreichend ist, dass kein freies Alkylierungsmittel mehr nachgewiesen werden kann, wobei eine Reaktionsmischung (I) resultiert;
- 10 (b) gegebenenfalls Abkühlen der aus Verfahrensschritt (a) resultierenden Reaktionsmischung (I);
- (c) Versetzen dieser Reaktionsmischung (I) mit mindestens einer Säure und gegebenenfalls Wasser, bis der pH-Wert der Reaktionsmischung (I) 4 bis 10 beträgt, wobei eine
15 Reaktionsmischung (II) resultiert, und
- (d) gegebenenfalls Umsetzen der Reaktionsmischung (II) mit einem Kationisierungsmittel.
- 20 Die in Verfahrensschritt (a) verwendeten unterschiedlichen Amine können jedes beliebige Mono-, Di-, Tri- oder höheres Amin mit primären oder sekundären Aminogruppen sein.

Die Amine können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus

- 25 - Monoaminen, beispielsweise Benzylamin;
- Diaminen, beispielsweise Bis-2-aminoethylether, N,N-Dimethylethyldiamin, Piperazin, Ethyldiamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Methyl-bis-(2-aminoethyl)amin, N-(2-Aminoethylpiperazin);
- 30 - Triaminen, beispielsweise N-Aminoethylpiperazin und Dialkylentriamine, wie Diethylenetriamin und Dipropylentriamin;
- Tetraaminen, beispielsweise Triethylen-tetraamin, 4,7-Dimethyltriethylen-tetraamin;
- 35 - Pentaaminen, beispielsweise Tetraethylenpentaamin.

Weitere geeignete Amine sind Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Methyl-bis-(2-aminoethyl)amin, N-(2-Aminoethylpiperazin) und 4,7-Dimethyltriethylen-tetraamin.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Amine Dimethylaminopropylamin und Benzylamin verwendet.

Unter Epichlorhydrin-Derivaten, die im erfindungsgemäßen Verfahren in Verfahrensschritt (a) verwendet werden können, werden im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise alle organischen Verbindungen verstanden, die eine Epoxideinheit und ein Halogenatom enthalten und mit Aminen unter Vernetzung reagieren können. Vorzugsweise werden in dem Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens Epichlorhydrin-Derivate verwendet, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus α -Epichlorhydrin, Bisepoxide, Bischlorhydroxyverbindungen und Phosgen.

- 10 Das Verhältnis von verwendeten Aminen zu verwendetem/verwendeten Epichlorhydrin-Derivat(en) in Verfahrensschritt (a) beträgt vorzugsweise 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8, besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9, insbesondere 0,92 : 1,08 bis 1,08 : 0,92.

- 15 Die Umsetzung der mindestens zwei unterschiedlichen Amine mit mindestens dem einen Epichlorhydrin-Derivat findet vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 100 °C, besonders bevorzugt 50 bis 90 °C, insbesondere 80 bis 85 °C, statt. Die Zeitdauer der Umsetzung in Verfahrensschritt (a) ist abhängig von den verwendeten Aminen und dem Epichlorhydrin-Derivat(en) und der jeweiligen Temperatur. Daher ist eine genaue Zeitangabe für die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) nicht möglich, sondern hängt von dem jeweiligen Umsetzungssystem und den verwendeten Umsetzungsparametern ab. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) aber dann beendet, wenn ein Nachweis von freiem Alkylierungsmittel negativ ist. Ein Beispiel für einen derartigen Nachweis, der zur Bestimmung des Endes der Umsetzung in Verfahrensschritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden kann, ist der Preußmann-Test. Im Allgemeinen beträgt der Zeitraum für die Umsetzung in Verfahrensschritt (a) 30 Minuten bis 4 Stunden.

Die aus Verfahrensschritt (a) resultierende Reaktionsmischung (I) wird anschließend in Verfahrensschritt (b) gegebenenfalls auf Temperaturen von 0 bis 40 °C abgekühlt.

30

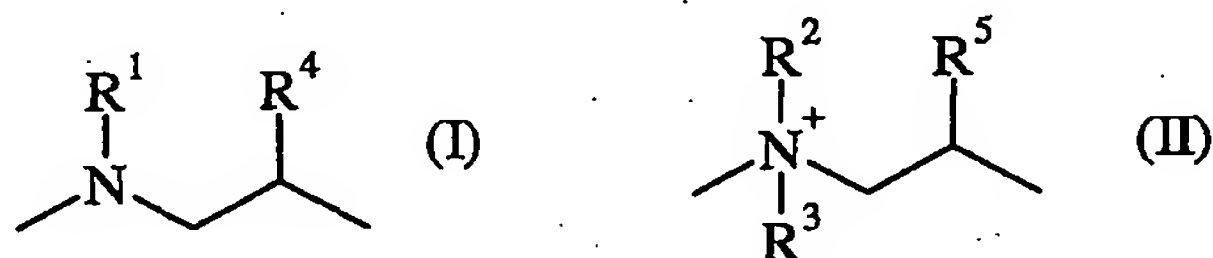
- Die Reaktionsmischung (I) wird anschließend in Verfahrensschritt (c) mit mindestens einer Säure und gegebenenfalls Wasser versetzt, so dass der pH-Wert der Reaktionsmischung vorzugsweise 4 bis 10, besonders bevorzugt 6 bis 8, insbesondere 6,7 bis 7,3, beträgt. Dabei kann jede dem Fachmann bekannte Säure verwendet werden. Zweckmäßigerweise verwendet man allerdings Ameisensäure oder Salzsäure. Aus Verfahrensschritt (c) resultiert eine Reaktionsmischung (II).

35

Die so erhaltene Reaktionsmischung (II) kann abschließend im Verfahrensschritt (d) gegebenenfalls mit einem Kationisierungsmittel umgesetzt werden. Beispiele für geeignete Kationisierungsmittel sind Dimethylsulfat oder Methyljodid, wobei die Umsetzung mit dem Kationisierungsmittel im Wesentlichen zur Feineinstellung der Eigenschaften des abschließend erhaltenen Epichlorhydrinamin-Polymers dient. Bei der Umsetzung mit dem Kationisierungsmittel werden in dem Polymer verstärkt kationische Gruppen im Polymer erzeugt. Das Verhältnis von Kationisierungsmittel zu dem aus Verfahrensschritt (c) resultierenden Polymer kann stark variieren und beträgt beispielsweise 0 bis 1 Äquivalent Kationisierungsmittel pro Monomereinheit des Polymers.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Epichlorhydrinamin-Polymere, die durch das oben beschriebene Verfahren erhältlich sind.

Diese Epichlorhydrinamin-Polymere weisen vorzugsweise mindestens zwei allgemeine Struktureinheiten (I) und (II) auf,



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , und R^5 die folgende Bedeutung haben

R^1 und R^2 : $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$, $-CH_2C_6H_5$, $-(CH_2)_2NH_2$, $-(CH_2)_2OH$, $-(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$

R^3 : H, Alkyl

R^4 und R^5 : H oder OH.

Die allgemeinen Struktureinheiten (I) und (II) sind in dem Epichlorhydrinamin-Polymer statistisch, alternierend oder als Blöcke vorhanden.

Unter einem Polymer wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Substanz verstanden, die aus solchen Molekülen aufgebaut ist, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atom-Gruppierungen, beispielsweise die oben genannten allgemeinen Struktureinheiten (I) und (II), wiederholt aneinander gereiht sind. Dabei beträgt die Anzahl der Grundbausteine vorzugsweise mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 5, insbesondere mindestens 10. Dabei sind die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten des erfindungs-

gemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers von mindestens zwei unterschiedlichen Aminen abgeleitet. Die Epichlorhydrineinheiten, die Bestandteil des erfindungsgemäßen Polymers sind, können von einem Epichlorhydrin-Derivat oder mehreren, beispielsweise zwei oder drei Epichlorhydrin-Derivaten abgeleitet werden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten des Epichlorhydrinamin-Polymers von Dimethylaminopropylamin und Benzylamin abgeleitet. Besonders bevorzugt ist dabei, dass die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten aus 0,5 bis 0,8, vorzugsweise 0,6 bis 0,7, Anteilen Dimethylaminopropylamin und 0,2 bis 0,5, vorzugsweise 0,3 bis 0,4, Anteilen Benzylamin
10 zusammengesetzt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Epichlorhydrinamin-Polymer ein Verhältnis von Amin- und/oder Ammoniumeinheiten zu Epichlorhydrineinheiten von 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8, besonders bevorzugt 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9, insbesondere
15 0,92 : 1,08 bis 1,08 : 0,92, auf.

Das erfindungsgemäße Epichlorhydrinamin-Polymer weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $1 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^5$ g/mol, bevorzugt $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^5$ g/mol, insbesondere $4 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^4$ g/mol, auf. Der Restmonomerengehalt liegt vorzugsweise
20 unter 2 %, besonders bevorzugt unter 0,1 %, insbesondere unter 250 ppm. Darüber hinaus beträgt die Viskosität des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers vorzugsweise 10 bis 50 mPas, besonders bevorzugt 25 bis 40 mPas, insbesondere 28 bis 35 mPas. Der Feststoffanteil des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers beträgt vorzugsweise
25 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 25 Gew.-%.

Die Aminzahl des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,7 mmol/g, besonders bevorzugt 0,7 bis 1,5 mmol/g, insbesondere 1,0 bis 1,2 mmol/g. Der Restgehalt an freien Chloridionen in dem erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymer beträgt vorzugsweise 0,5 bis 2,0 mmol/g, besonders bevorzugt 0,9 bis
30 1,5 mmol/g, insbesondere 1,1 bis 1,3 mmol/g.

Falls als Säure in Verfahrensschritt (c) Ameisensäure verwendet wird, so beträgt der Restanteil an Ameisensäure in dem erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymer 0,5 bis 8
35 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 2 bis 3 Gew.-%.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten ist in der zeitgleich eingereichten deutschen Patentanmeldung DE... mit dem Titel "Oberflächliche Anwendung kationischer oder amphoterer Polymere auf Lederhalbfabrikaten" beschrieben. Das in dieser Patentanmeldung beschriebene Verfahren zur Behandlung von Leder umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

- (a) Behandeln eines Leders mit einer wässrigen Lösung mindestens eines erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymers durch Rollcoating und/oder Walzenauftrag und/oder Spritzauftrag und
- (b) Behandeln des so erhaltenen Leders mit einem anionischen Hilfsmittel im Fass.

Als anionisches Hilfsmittel kann beispielsweise ein Farbstoff, ein Fettungsmittel und/oder Nachgerbungsmittel verwendet werden.

Für weitere diesbezügliche Ausführungen wird auf die oben genannte DE... verwiesen.

Die vorliegende Erfindung zeigt gegenüber dem Stand der Technik eine Vielzahl an Vorteilen:

Die erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere ziehen kontrolliert auf das Leder auf. Dadurch wird beispielsweise ein Farbstoff oder ein Fett sehr gut auf dem Leder fixiert. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere ist es somit möglich, ein hohes Echtheitsniveau des behandelten Leders (Farbechtheit) zu erhalten und gleichzeitig die einzelnen Rezepturkosten im Vergleich zum Stand der Technik zu reduzieren. Darüber hinaus wird durch Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere die Lederqualität insgesamt verbessert, insbesondere bezüglich Egalität, Farbtiefe und Fehleranzahl. Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere auch zur Erzeugung von Modifikationen der Lederoberfläche. So können beispielsweise durch die erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere Teilbereiche des Leders gefärbt bzw. gefettet werden. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung der erfindungsgemäßen Epichlorhydrinamin-Polymere die Herstellung von bedrucktem oder gemustertem Leder. Beispiele hierfür sind Wolkeneffekte oder eine gezielte Ungleichmäßigkeit auf dem Leder.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

AUSFÜHRUNG BEISPIELE

- a Herstellung eines erfindungsgemäßen Epichlorhydrin-Dimethylaminopropylamin/Benzylamin-Polymers:

5

1020 g (10 mol) Dimethylaminopropylamin und 267,5 g (2,5 mol) Benzylamin werden in 1519,1 g Wasser gemischt. Die Lösung/Suspension wird auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird bei einer Geschwindigkeit von 16 ml/min 931 ml Epichlorhydrin (1098,4 g/11,875 mol) unter Erwärmung auf 85 °C zugetropft und zwei Stunden bei 85 °C gerührt. Das Rühren bei 85 °C wird fortgesetzt, bis sich kein freies Alkylierungsmittel mehr nachweisen lässt (Preußmann-Test). Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, mit 2 l Wasser verdünnt und mit 85 %iger Ameisensäure auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt. Weiteres Wasser wird zugegeben, bis der Feststoffgehalt 21 % beträgt.

- 15 Das erfindungsgemäße Epichlorhydrinamin-Polymer weist die folgenden Eigenschaften auf:

Aminzahl: 1,09 mmol/g,

Chlorid: 1,19 mmol/g,

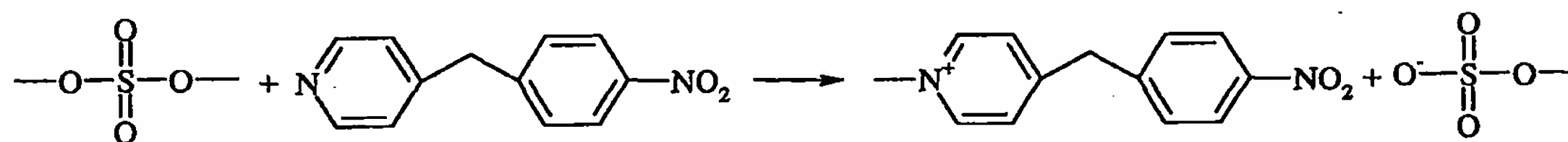
- 20 Gebundenes Chlor: ungefähr 1,2 mmol/g,

Viskosität: 32 mPas,

Feststoff: 21 %,

Ameisensäure: 2,6 %

- 25 b Beschreibung des Preußmann-Tests am Beispiel von Dimethylsulfat



- 3 bis 4 Tropfen der auf freies Alkylierungsmittel zu untersuchenden Lösung wird in ein Reagenzglas gegeben, mit 1 ml Pufferlösung versetzt und mit 1 ml Preußmann-Reagenz versetzt. Die resultierende Lösung wird für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt, mit Eiswasser abgekühlt und mit 1 ml einer Carbonatlösung versetzt. Bei Anwesenheit eines freien Alkylierungsmittels färbt sich die Lösung intensiv blau.

Pufferlösung: 40,85 g Kaliumhydrogenphthalat in 1 l dest. Wasser einwiegen, 99,6 g dieser Lösung mit 0,4 ml 0,2 N Natronlauge versetzen und auf 200 ml mit dest. Wasser auffüllen

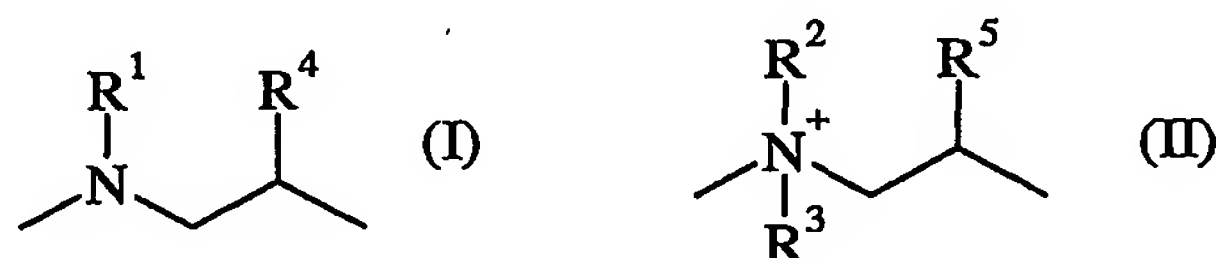
- 5 Preußmann-Reagenz: 4-(p-Nitrobenzyl)pyridin als 5%ige Lösung in Aceton

Carbonatlösung: 138,21 g Kaliumcarbonat in 1 l dest. Wasser lösen

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen von Epichlorhydrinamin-Polymeren, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
- (a) Umsetzung von mindestens zwei unterschiedlichen Aminen mit mindestens ei-
nem Epichlorhydrin-Derivat als Alkylierungsmittel in Wasser über einen Zeit-
10 raum, der ausreichend ist, dass kein freies Alkylierungsmittel mehr nachgewi-
sen werden kann, wobei eine Reaktionsmischung (I) resultiert;
- (b) gegebenenfalls Abkühlen der aus Verfahrensschritt (a) resultierenden Reakti-
15 onsmischung (I);
- (c) Versetzen dieser Reaktionsmischung (I) mit mindestens einer Säure und gege-
benenfalls Wasser, bis der pH-Wert der Reaktionsmischung (I) 4 bis 10 be-
trägt, wobei eine Reaktionsmischung (II) resultiert, und
- 20 (d) gegebenenfalls Umsetzen der Reaktionsmischung (II) mit einem Kationisie-
rungsmittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zwei un-
terschiedlichen Amine ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Benzylamin,
25 Bis-2-aminoethylether, N,N-Dimethylethylendiamin, Piperazin, Ethylendiamin, Di-
methylaminopropylamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Methyl-bis-(2-amino-
ethyl)amin, N-(2-Aminoethylpiperazin), Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Tri-
ethylentetraamin, 4,7-Dimethyltriethylentetraamin, Tetraethylenpentaamin.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens
eine Epichlorhydrin-Derivat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus α -Epi-
chlorhydrin, Bisepoxide, Bischlorhydroxyverbindungen und Phosgen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ver-
35 hältnis von Aminen zu Epichlorhydrin-Derivat(en) 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Um-
setzung in Verfahrensschritt (a) bei einer Temperatur von 40 bis 100 °C erfolgt.

6. Epichlorhydrinamin-Polymer, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Epichlorhydrinamin-Polymer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mindestens zwei allgemeine Struktureinheiten (I) und (II) aufweist,



wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , und R^5 die folgende Bedeutung haben

R^1 und R^2 : $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
 $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

R^3 : H, Alkyl

R^4 und R^5 : H oder OH.

8. Epichlorhydrinamin-Polymer nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten von Dimethylaminopropylamin und Benzylamin abgeleitet sind, wobei die Amin- und/oder Ammoniumeinheiten aus 0,5 bis 0,8 Anteilen Dimethylaminopropylamin und 0,2 bis 0,5 Anteilen Benzylamin zusammengesetzt sind.
9. Epichlorhydrinamin-Polymer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von $1 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^5$ g/mol aufweist.
10. Verwendung eines Epichlorhydrinamin-Polymers gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Oberflächenbehandlung von Lederhalbfabrikaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/10 C14C3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 738 945 A (DIXON K ET AL) 12 June 1973 (1973-06-12) examples 2,3	1-9
X	EP 0 431 739 A (BUCKMAN LABOR INC) 12 June 1991 (1991-06-12) examples 6-9; tables 2,3	1-9
X	US 3 573 095 A (RAY-CHAUDHURI DILIP K ET AL) 30 March 1971 (1971-03-30) column 5, line 1; claims; examples 3-8	1-10
X	WO 97/28687 A (BUCKMAN LABOR INC) 14 August 1997 (1997-08-14) page 1, line 24; claims page 9, line 13 - page 10, line 12 page 12, lines 4-24	1-10
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2004

Date of mailing of the international search report

25/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ellrich, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008873

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 738 608 A (CANON KK) 23 October 1996 (1996-10-23) cited in the application page 5, line 6 - page 6, line 41; claims 3-9	6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008873

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3738945	A	12-06-1973	US RE28808 E US RE28807 E	11-05-1976 11-05-1976
EP 0431739	A	12-06-1991	US 5051124 A AR 246497 A1 AT 174188 T AU 634296 B2 AU 6485290 A BR 9005463 A CA 2027869 A1 DE 69032819 D1 DE 69032819 T2 EP 0431739 A1 ES 2127182 T3 FI 97194 B JP 3151306 A MX 164910 B NO 904578 A ,B, NZ 235591 A ZA 9007920 A	24-09-1991 31-08-1994 15-12-1998 18-02-1993 02-05-1991 17-09-1991 25-04-1991 21-01-1999 29-04-1999 12-06-1991 16-04-1999 31-07-1996 27-06-1991 01-10-1992 25-04-1991 26-10-1993 28-08-1991
US 3573095	A	30-03-1971	NONE	
WO 9728687	A	14-08-1997	AT 209438 T AU 724312 B2 AU 2118797 A BR 9707318 A CA 2247375 A1 CN 1210442 A ,B CZ 9802336 A3 DE 69708610 D1 EP 0884944 A1 ES 2166066 T3 JP 2000504690 T NO 983610 A NZ 331248 A SK 101998 A3 WO 9728687 A1 US 6103666 A US 5843865 A ZA 9701009 A	15-12-2001 14-09-2000 28-08-1997 13-04-1999 14-08-1997 10-03-1999 16-12-1998 10-01-2002 23-12-1998 01-04-2002 18-04-2000 07-10-1998 27-03-2000 02-12-1998 14-08-1997 15-08-2000 01-12-1998 30-10-1997
EP 0738608	A	23-10-1996	JP 9003336 A DE 69622623 D1 DE 69622623 T2 EP 0738608 A2 US 6143363 A US 5861194 A	07-01-1997 05-09-2002 19-12-2002 23-10-1996 07-11-2000 19-01-1999